

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005162

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-083992  
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 3 9 9 2

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 8 3 9 9 2  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社クラレ

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



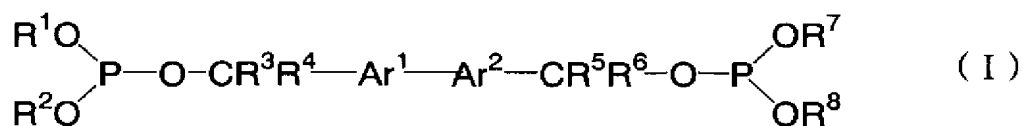
【書類名】	特許願
【整理番号】	K02735HP00
【提出日】	平成16年 3月23日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C07C 47/02 C07C 45/50
【発明者】	
【住所又は居所】	岡山県倉敷市酒津2 0 4 5 番地の1 株式会社クラレ内
【氏名】	辻 智啓
【発明者】	
【住所又は居所】	岡山県倉敷市酒津2 0 4 5 番地の1 株式会社クラレ内
【氏名】	岩崎 秀治
【特許出願人】	
【識別番号】	000001085
【氏名又は名称】	株式会社クラレ
【代表者】	和久井 康明
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008198
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式（I）

【化 1】



（式中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は同一または異なり、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基もしくは置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または  $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^7$  と  $\text{R}^8$  はそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒になって環を形成してもよく、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は水素原子もしくはアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  を有する炭素原子と  $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  を有する炭素原子とはともに  $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  の結合に対してオルト位に結合する。）で示される架橋基を有するビスホスファイト。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のビスホスファイトと V I I I 族金属化合物が錯形成してなる V I I I 族金属錯体。

【請求項 3】

末端にエチレン性不飽和結合を有する不飽和脂肪族炭化水素を触媒の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造するに際し、触媒として請求項 2 に記載の V I I I 族金属錯体を使用することを特徴とするアルデヒドの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスホスファイトおよびその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なビスホスファイトおよびその用途に関する。本発明により提供されるビスホスファイトは、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して相当するアルデヒドを製造する際のヒドロホルミル化触媒の構成成分として有用である。したがって、上記の用途には、ヒドロホルミル化触媒として作用する本発明により提供されるビスホスファイトとV I I I 族金属化合物が錯形成してなるV I I I 族金属錯体が含まれ、また該V I I I 族金属錯体をヒドロホルミル化触媒として使用するアルデヒドの製造方法が含まれる。

【背景技術】

【0002】

エチレン性不飽和結合を有する化合物を、V I I I 族金属化合物またはV I I I 族金属化合物とリン化合物が錯形成してなる金属錯体の存在下一酸化炭素および水素と反応させてアルデヒドに変換する反応は、ヒドロホルミル化反応またはオキシ反応と称されており、この反応を利用したアルデヒドの製造は、工業的に極めて価値が高い。

【0003】

ヒドロホルミル化反応にはロジウムおよび／またはロジウム化合物とリン化合物が錯形成してなるロジウム錯体が触媒として工業的に使用されている。ヒドロホルミル化反応における反応速度、アルデヒド選択性、さらに分枝状アルデヒド（以下、これをi s oーアルデヒドと略称する）と直鎖状アルデヒド（以下、これをnーアルデヒドと略称する）の生成比率（i s o／n比）は、触媒の構成成分であるリン化合物の構造に大きく依存されることが知られている。

【0004】

分子内に1つのリン原子を含むリン化合物（以下、これを単座リン配位子と略称し、化学式においてLと略記する）とロジウム化合物からなる錯体のヒドロホルミル化反応系中での構造として、ロジウム原子に対して単座リン配位子が1分子配位した $\text{HRhL}(\text{CO})_4$ 、ロジウム原子に対して単座リン配位子が2分子配位した $\text{HRhL}_2(\text{CO})_3$ などが知られている。また、 $\text{HRhL}_2(\text{CO})_3$ のトリゴナルバイピラミダル構造において、2つの単座リン配位子の一方がアキシアル位に、他方がエクソトリアル位に配位した構造（以下、これをAE構造と略称する）を有するもの、2つの単座リン配位子がエクソトリアル位に配位した構造（以下、これをEE構造と略称する）を有するものがあること、これら2つの構造を有するものがヒドロホルミル化反応系中で平衡状態にあることが知られている（非特許文献1参照）。

【0005】

オレフィンのヒドロホルミル化反応において、EE構造を有するロジウム錯体を使用した場合には、nーアルデヒドが高選択的に生じ、単座リン配位子が1分子配位したロジウム錯体またはAE構造を有するロジウム錯体を使用した場合には、i s oーアルデヒドへの選択性が高くなることが知られている（非特許文献2および非特許文献3参照）。

【0006】

末端にエチレン性不飽和結合を有する不飽和脂肪族炭化水素（以下、これをエチレン性不飽和化合物と略称する）をヒドロホルミル化して高いi s o／n比で相当するアルデヒドを取得する方法として、（1） $\text{HRhL}(\text{CO})_3$ 、 $\text{HRhL}_2(\text{CO})_2$ などの平衡組成比を変化させるモノホスファイト化合物、例えばトリフェニルホスファイトを使用する方法（非特許文献4参照）、（2） $\text{HRhL}(\text{CO})_3$ の構造を選択的に与え得る嵩高いモノホスファイト化合物、例えばトリス（2－t－ブチル－4－メチル）ホスファイトを使用する方法（非特許文献5参照）、（3） $\text{HRhL}_2(\text{CO})_2$ でAE構造を選択的に与え得るビスホスファイト化合物、例えば【3，3'，5，5'－テトラ－t－ブチル（1，1'－ビフェニル）－2，2'－ジイル】－1，2－エチルジホスファイト

トを使用する方法（非特許文献6参照）が知られている。

【0007】

また、方法（3）で使用されるビスホスファイト化合物の二価の有機基を嵩高いキサンチンに置換えたビス[3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル(1, 1'-ビフェニル)-2, 2'-ジイル] 2, 7, 9, 9'-テトラメチル-9H-キサンチン-4, 5-ジイルジホスファイトを使用する方法【以下、これを方法（4）と称する；非特許文献7参照】が知られている。

【0008】

【非特許文献1】ジャーナル オブ ザ ケミカル ソサエティー、パーキン トランザクションズ 2 (Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.)、1987年、1597～1607頁

【非特許文献2】ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティー (Journal of the American Chemical Society)、1992年、114巻、5535～5543頁

【非特許文献3】ジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティー (Journal of the American Chemical Society)、1995年、117巻、6007～6014頁

【非特許文献4】ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー (The Journal of Organic Chemistry)、1969年、34巻、2号、327～330頁

【非特許文献5】ジャーナル オブ ザ ケミカル ソサエティー、ケミカル コミュニケーションズ (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications)、1991年、1096～1097頁

【非特許文献6】オルガノメタリクス (Organometallics)、1996年、15巻、835～847頁

【非特許文献7】ヘルベチカ キミカ アクタ (Helvetica Chimica Acta)、2001年、84巻、3269～3280頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記の方法（1）および方法（2）を1-オクテンのヒドロホルミル化反応に適用した場合、高い *i* s o / *n* 比（前者：26 / 74、後者：1 / 2）でアルデヒドを取得できるが、本発明者らの知見によれば、いずれの方法にも反応速度が遅く、アルデヒド収率が低いという問題がある。

【0010】

上記の方法（3）を1-オクテンのヒドロホルミル化反応に適用した場合、高い *i* s o / *n* 比（38 / 62）でアルデヒドを取得できるが、本発明者らの知見によれば、方法（3）で使用されるビスホスファイト化合物は耐加水分解性が低いという問題がある。この問題を改良した方法（4）を1-オクテンのヒドロホルミル化反応に適用した場合、*i* s o / *n* 比（1 / 5.5）が著しく低いというえ、末端のエチレン性不飽和結合の異性化率が13%と高いという問題がある。

【0011】

本発明の目的は、エチレン性不飽和化合物をヒドロホルミル化するに際して、高い触媒活性を発現するのみならず、反応速度を高め、比較的高い *i* s o / *n* 比で相当するアルデヒドを得ることができ、かつ末端のエチレン性不飽和結合の内部への異性化、内部オレフィンへのヒドロホルミル化を抑制し得るヒドロホルミル化触媒の構成成分であるビスホスファイトを提供することにある。

本発明の他の目的は、ヒドロホルミル化触媒として作用する上記のビスホスファイトと

V I I I 族金属化合物が錯形成してなる V I I I 族金属錯体を提供することにある。

本発明の更なる目的は、上記の V I I I 族金属錯体を用いてエチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して相当するアルデヒドを製造する方法を提供することにある。

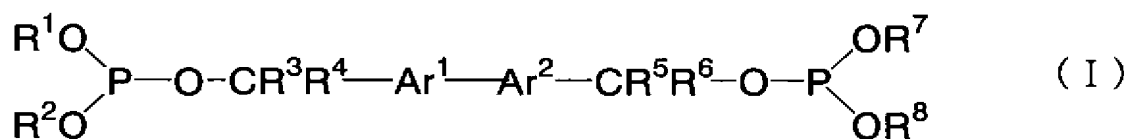
【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、一般式 (I)

【0013】

【化1】



【0014】

(式中、Ar<sup>1</sup> および Ar<sup>2</sup> は置換基を有していてもよいアリレン基を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> は同一または異なり、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基もしくは置換基を有していてもよい複素環基を表すか、または R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup> と R<sup>8</sup> はそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒に環を形成してもよく、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は水素原子もしくはアルキル基を表す。ただし、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> を有する炭素原子と R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> を有する炭素原子とはともに Ar<sup>1</sup> および Ar<sup>2</sup> の結合に対してオルト位に結合する。) で示される架橋基を有するビスホスファイト [以下、これをビスホスファイト (I) と略称する] である。

【0015】

また、本発明は、ビスホスファイト (I) と V I I I 族金属化合物が錯形成してなる V I I I 族金属錯体 [以下、これを V I I I 族金属錯体 (I) と略称する] である。

【0016】

さらに、本発明は、エチレン性不飽和化合物を触媒の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造するに際し、触媒として V I I I 族金属錯体 (I) を使用することを特徴とするアルデヒドの製造方法である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、エチレン性不飽和化合物をヒドロホルミル化するに際して、高い触媒活性を発現するのみならず、高い反応速度で、比較的高い i s o / n 比 (30 / 70 程度) で相当するアルデヒドを高収率で得ることができ、かつ末端のエチレン性不飽和結合の内部への異性化、内部オレフィンへのヒドロホルミル化を抑制し得るヒドロホルミル化触媒である V I I I 族金属錯体 (I) が提供され、その錯体の構成成分であるビスホスファイト (I) が提供される。

また、本発明によれば、V I I I 族金属錯体 (I) を用いて、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより、相当するアルデヒドを高い反応速度、かつ高い選択率で製造することができる。

特に、該エチレン性不飽和化合物が1分子内に複数のエチレン性不飽和結合を有する場合、本発明によれば、分子末端にあるエチレン性不飽和結合を選択的にヒドロホルミル化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

上記一般式中、Ar<sup>1</sup> および Ar<sup>2</sup> がそれぞれ表すアリレン基としては、例えばフェ

ニレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、1, 1'-ビフェニレン基、1, 1'-ビナフチレン基などが挙げられる。これらのアリレン基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などの炭素数1～3のフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの炭素数1～4のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などの炭素数2～4のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などの炭素数2～4のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの炭素数2～5のアルコキシカルボニル基；カルボン酸基（ヒドロキシカルボニル基）またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

#### 【0019】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> がそれぞれ表すアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの炭素数1～4のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などの炭素数2～4のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などの炭素数2～4のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの炭素数2～5のアルコキシカルボニル基；カルボン酸基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

#### 【0020】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> がそれぞれ表すアリール基としては、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられ、複素環基としては、例えば3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、4-キノリル基、6-キノリル基、4-ベンゾフリル基、5-ベンゾフリル基などが挙げられる。これらのアリール基および複素環基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-ジフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基などの炭素数1～3のフルオロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などの炭素数1～4のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基などの炭素数2～4のアシル基；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基などの炭素数2～4のアシルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などの炭素数2～5のアルコキシカルボニル基；カルボン酸基またはその塩；スルホン酸基またはその塩などが挙げられる。

#### 【0021】



R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> または R<sup>7</sup> と R<sup>8</sup> がそれらが結合する酸素原子およびリン原子と一緒に形成する環において、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> または R<sup>7</sup> と R<sup>8</sup> がそれぞれ結合して形成する 2 価の有機基としては、例えば 1, 2-エチレン基、1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-エチレン基、1, 2-ジフェニル-1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン基、1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基、3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメトキシ-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイル基などが挙げられる。

【0022】

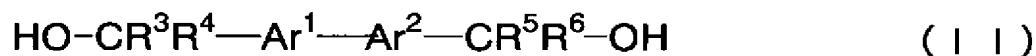
R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> がそれぞれ表すアルキル基としては、炭素数 1~3 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> を有する炭素原子と R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> を有する炭素原子とはともに Ar<sup>1</sup> および Ar<sup>2</sup> の結合に対してオルト位に結合する。

【0023】

ビスホスファイト (I) は、例えば、一般式 (I I)

【0024】

【化2】



【0025】

(式中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は前記定義のとおりである。)

で示されるジオール化合物【以下、これをジオール (I I) と略称する】と一般式 (I I I)

【0026】

【化3】



【0027】

(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は前記定義のとおりであり、X は塩素原子または臭素原子を表す。)

で示されるハロゲン化ホスファイト【以下、これをハロゲン化ホスファイト (I I I) と略称する】および一般式 (I V)

【0028】

【化4】



【0029】

(式中、 $R^7$ 、 $R^8$  およびXは前記定義のとおりである。)

で示されるハロゲン化ホスファイト【以下、これをハロゲン化ホスファイト (I V) と略称する】とを、溶媒中、不活性ガスおよび塩基の存在下に、同時または順次反応させることにより製造することができる【オルガノメタリクス (Organometallics)、15巻、835～847頁(1996年)など参照】。

#### 【0030】

得られたビスホスファイト (I) の反応混合物からの分離・精製は、通常の有機化合物の分離・精製に用いられる方法により行われる。例えば、反応終了後、反応系に水などを加えて反応を停止することなく、フィルターや活性炭、シリカゲルなどの吸着剤を使用して塩を除去した後、反応混合物から溶媒を留去し、得られる粗生成物をカラムクロマトグラフィー、減圧蒸留、再結晶などにより精製する。

#### 【0031】

ジオール (I I) は、例えば、アレーンを酸素および銅触媒の存在下に反応させることにより2, 2'-アルキルピアリルを得【テトラヘドロン レターズ (Tetrahedron Letters)、18巻、16号、1389～1392頁(1977年)など参照】、次いで、該2, 2'-アルキルピアリルのアルキル基を酸化してジカルボン酸誘導体とし、そのカルボン酸基を還元する方法または該ジカルボニル誘導体を水素化する方法などにより得ることができる(米国特許第4694109号明細書など参照)。

#### 【0032】

ハロゲン化ホスファイト (I I I) およびハロゲン化ホスファイト (I V) は、例えば、一般式 $PX_3$  (式中、Xは前記定義のとおりである。)で示される三ハロゲン化リンと一般式 $R^1OH$ で示されるアルコール性化合物および一般式 $R^2OH$ で示されるアルコール性化合物、または一般式 $R^7OH$ で示されるアルコール性化合物および一般式 $R^8OH$ で示されるアルコール性化合物とを、塩基の存在下に同時または順次反応させることにより得ることができる【ジャーナル オブ ケミカル ソサエティー (Journal of Chemical Society)、1929～1926頁(1953年)など参照】。

#### 【0033】

ビスホスファイト (I) とV I I I族金属化合物が錯形成してなるV I I I族金属錯体 (I) は、文献未載の新規化合物であり、ヒドロホルミル化触媒として作用し、高い触媒活性を発現し、エチレン性不飽和化合物の一酸化炭素および水素によるヒドロホルミル化反応において、末端のエチレン性不飽和結合にのみホルミル基が導入された分岐状アルデヒドおよび直鎖状アルデヒドを選択的に与えることができる。

#### 【0034】

V I I I族金属化合物としては、エチレン性不飽和化合物のヒドロホルミル化反応を促進させる触媒能を当初から有するか、またはヒドロホルミル化反応条件下で該触媒能を獲得する化合物であり、従来からヒドロホルミル化反応において触媒として使用されているロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物、鉄化合物などが挙げられる。ロジウム化合物としては、例えば、 $RhO$ 、 $RhO_2$ 、 $Rh_2O$ 、 $Rh_2O_3$ などの酸化ロジウム；硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、塩化ロジウム、ヨウ化ロジウム、酢酸ロジウムなどのロジウム塩； $Rh(acac)(CO)_2$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(CO)(AsPh_3)_2$ 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhBr(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ などのロジウム錯化合物などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば $HCo(CO)_3$ 、 $HCo(CO)_4$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $HCo_3(CO)_9$ などのコバルト錯化合物などが挙げられる。ルテニウム化合物としては、例えば $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ 、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 、 $RuCl_3(PPh_3)_3$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ などのルテニウム錯化合物などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_4PPh_3$ 、 $Fe(CO)_4(PPh_3)_2$ などの鉄錯化合物などが挙げられる。これらの化合物の中でも、ヒドロホルミル化反応において温和な反応条件

を選択できる点から、ロジウム化合物を使用するのが好ましく、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  を使用するのが特に好ましい。

#### 【0035】

ビスホスファイト（I）は単独で用いても、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、他のリン化合物と組み合わせて用いることもできる。他のリン化合物として、例えば、トリイソプロピルホスフィン、トリ $n$ -ブチルホスフィン、トリ $t$ -ブチルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ $p$ -メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（ $p$ -N，N-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン、トリス（ $p$ -フルオロフェニル）ホスフィン、トリス（ $p$ -クロロフェニル）ホスフィン、トリ $o$ -トルイルホスフィン、トリ $m$ -トルイルホスフィン、トリ $p$ -トルイルホスフィン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、ビス（ペンタフルオロフェニル）フェニルホスフィン、ジフェニル（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、2-フリルジフェニルホスフィン、2-ピリジルジフェニルホスフィン、4-ピリジルジフェニルホスフィン、 $m$ -ジフェニルホスフィノベンゼンスルホン酸またはその金属塩、 $p$ -ジフェニルホスフィノ安息香酸またはその金属塩、 $p$ -ジフェニルホスフィノフェニルホスホン酸またはその金属塩などのホスフィン；

#### 【0036】

トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ $p$ -メトキシフェニル）ホスファイト、トリス（ $o$ -メチルフェニル）ホスファイト、トリス（ $m$ -メチルフェニル）ホスファイト、トリス（ $p$ -メチルフェニル）ホスファイト、トリス（ $o$ -エチルフェニル）ホスファイト、トリス（ $m$ -エチルフェニル）ホスファイト、トリス（ $p$ -エチルフェニル）ホスファイト、トリス（ $o$ -プロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ $m$ -プロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ $p$ -プロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ $o$ -イソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ $m$ -イソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ $p$ -イソプロピルフェニル）ホスファイト、トリス（ $o$ - $t$ -ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ $p$ - $t$ -ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（パラトリフルオロメチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジメチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ $t$ -ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2- $t$ -ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイトなどのホスファイトなどが挙げられる。

#### 【0037】

ビスホスファイト（I）の使用量は、V I I I 族金属原子換算でV I I I 族金属化合物1モルに対して、リン原子換算で2～10000モルの範囲であるのが好ましく、2～1000モルの範囲であるのがより好ましい。ビスホスファイト（I）の使用量が上記の範囲を下回る場合には、触媒の安定性が損なわれ、また、上記の範囲を超える場合には、触媒コストが増大して好ましくない。

#### 【0038】

V I I I 族金属錯体（I）の調製方法には特に制限はないが、例えば、ヒドロホルミル化反応に影響を及ぼさない溶媒を用いて別途調製されたV I I I 族金属化合物の溶液と同様に調製されたビスホスファイト（I）の溶液をヒドロホルミル化反応系に別個に導入し、その系中で両者を反応させて錯体化することにより調製することができる。また、上記のV I I I 族金属化合物の溶液とビスホスファイト（I）の溶液を、一酸化炭素および水素からなる混合ガス雰囲気下で予め混合することにより調製することもできる。

#### 【0039】

次に、エチレン性不飽和化合物をV I I I 族金属錯体（I）の存在下に一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化することにより相当するアルデヒドを製造する方法について説明する。

#### 【0040】

エチレン性不飽和化合物は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれでもよい。エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1, 7-オクタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、ブタジエン重合体、イソプレン重合体などの不飽和脂肪族炭化水素；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、アルキル基核置換スチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、リモネンなどの脂環式オレフィン系炭化水素；アリルアルコール、クロチルアルコール、3-メチルー3-ブテンー1-オール、7-オクテンー1-オール、2, 7-オクタジエノール、ビニルアセテート、アリルアセテート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、5-ヘキセンアミド、アクリロニトリル、7-オクテンー1-オール、trans-1-メトキシ-2, 7-オクタジエン、trans-1-エトキシ-2, 7-オクタジエン、trans-1-プロポキシ-2, 7-オクタジエン、trans-1-イソプロポキシ-2, 7-オクタジエン、cis-1-メトキシ-2, 7-オクタジエン、cis-1-エトキシ-2, 7-オクタジエン、cis-1-プロポキシ-2, 7-オクタジエン、cis-1-イソプロポキシ-2, 7-オクタジエンなどの官能基を含有するオレフィンなどが挙げられる。

#### 【0041】

VIII族金属錯体(I)の使用量は、反応混合液1リットル当たり、VIII族金属原子換算で0.0001~1000ミリグラム原子の範囲となるような量を選択するのが好ましく、0.005~10ミリグラム原子の範囲となるような量を選択するのがより好ましい。VIII族金属錯体(I)の使用量が上記の範囲を下回る場合には、反応速度が遅すぎ、また上記の範囲を超えて使用した場合には、触媒コストが増大して好ましくない。

#### 【0042】

ヒドロホルミル化反応は溶媒の存在下または不存在下に行われる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、s-ブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、o-エチルトルエン、m-エチルトルエン、p-エチルトルエンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、t-ペンチルアルコール、2-フェニルエタノール、2-フェノキシエタノールなどのアルコール；

#### 【0043】

ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル；

#### 【0044】

アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトン、アセトフェノン、エチルフェニルケトン、1-フェニル-1-プロパノン、1-フェニル-1-ブタノン、1-フェニル-2-プロパノンなどのケトン；N，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノンなどの非プロトン性極性溶媒；水などを挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶媒の使用量には特に制限はない。

#### 【0045】

ヒドロホルミル化反応に使用される水素と一酸化炭素との混合ガスは、 $H_2 / CO$ モル比が入りガス組成として、0.1～10の範囲であるのが好ましく、0.5～2の範囲であるのが混合ガス組成の維持が容易である点でより好ましい。反応圧力は、0.1～10 MPaの範囲であるのが好ましく、0.5～5 MPaの範囲であるのが反応速度の点でより好ましい。反応温度は、40～150℃の範囲であるのが好ましく、60～130℃の範囲であるのが触媒の失活を抑制する点でより好ましい。反応は、攪拌型反応槽、液循環型反応槽、ガス循環型反応槽、気泡塔型反応槽などを用いて行うことができる。また、反応は、連続方式またはバッチ方式で行うことができる。

#### 【0046】

ヒドロホルミル化反応の実施方法には特に制限はないが、水素と一酸化炭素との混合ガスの存在下、エチレン性不飽和化合物を所望の温度で攪拌し、水素と一酸化炭素との混合ガスの存在下で別途調製されたV I I I族金属錯体（I）の溶液をエチレン性不飽和化合物に導入することにより行うのが好ましい。

#### 【0047】

上記の方法により得られたアルデヒドの分離、精製は公知の方法により行うことができる。例えば、反応混合液から溶媒および未反応のエチレン性不飽和化合物を蒸留で除いた後、蒸留残渣を蒸留精製することにより、高純度のアルデヒドを分離取得することができる。また、蒸留分離に先立ち、蒸発、抽出、吸着などの公知の方法で触媒成分を分離してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、リン化合物の合成操作は窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下で行い、ヒドロホルミル化反応は、すべて一酸化炭素と水素からなり、 $H_2 / CO$ モル比が1の混合ガス雰囲気下で行った。

#### 【0049】

ビスホスファイト（I）は、 $^1H$ -NMR分光装置（日本電子株式会社製、GSX-270型）を用いて同定した。ヒドロホルミル化反応液は、ガスクロマトグラフィー（株式会社島津製作所製GC-17A型にJ & W Scientific社製DB-1を装着）を用いて分析した。

#### 【0050】

##### 実施例1

還流管、滴下ロート、温度計およびテフロン（登録商標）製磁気回転子を備えた内容積500 mLの3ツ口フラスコに、ジ（2-メチルフェニル）ホスホクロリダイト29.0 g（103.3 mmol）、ピリジン12.0 g（151.7 mmol）およびテトラヒドロフラン200 mLを入れ、攪拌しながら、液温が-75～-65℃の範囲となるように冷却した。得られた溶液に、滴下ロートを用いて2，2'-ビフェニルジメタノール10.7 g（49.9 mmol）を含むテトラヒドロフラン溶液200 mLを、液温が-60℃以下を維持するように1時間かけて滴下し、滴下終了後、-60℃以下で1時間反応した。冷却を止め、1～2時間かけて液温を室温に戻した。その後、50℃～テトラヒドロフラン還流温度の範囲で1時間加温した。得られた反応液を室温まで放冷し、メタノール

ール 2 mL を加えた。得られた反応液からピリジン塩酸塩をろ去した。ろ液を液量 50 mL 以下となるようにロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。濃縮物にトルエン 200 mL を加え、ピリジン塩酸塩をろ去した。ろ液を液量 50 mL 以下の液量となるようにロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。得られた濃縮物に、充填剤シリカゲル 750 g、体積比 30 : 1 ~ 30 : 10 であるヘキサンとトルエンの混合液を移動層として、カラムクロマトグラフィー操作を施すことにより所望の溶出液を取得した。溶出液を 80 °C、3.9 Pa (0.3 mmHg) の条件で濃縮し、無色油状物 21.2 g を得た。この無色油状物は下記の物性を有していた。該無色油状物を配位子 A と称する。収率は 2, 2'-ビフェニルジメタノール基準で 60.5 % であった。

【0051】

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重ジメチルスルホキシド、TMS、ppm)  $\delta$  : 1.93 ~ 2.04 (m, 12 H, Ar-CH<sub>3</sub>)、4.88 ~ 5.05 (m, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-O)、6.76 ~ 7.53 (m, 24 H, Ar-H)

【0052】

実施例 2

実施例 1 において、ジ(2-イソプロピルフェニル)ホスホロクロリダイト 33.0 g (98.0 mmol)、ピリジン 12.0 g (151.7 mmol) および 2, 2'-ビフェニルジメタノール 10.0 g (46.7 mmol) を用いた以外は同様の操作を行い、無色油状物 25.2 g を得た。この無色油状物は下記の物性を有していた。該無色油状物を配位子 B と称する。収率は 2, 2'-ビフェニルジメタノール基準で 66.2 % であった。

【0053】

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重ジメチルスルホキシド、TMS、ppm)  $\delta$  : 0.81 ~ 1.10 (m, 24 H, Ar-CH<sub>3</sub>)、3.96 ~ 3.14 (m, 4 H, Ar-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、4.90 ~ 5.06 (m, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-O)、6.71 ~ 7.61 (m, 24 H, Ar-H)

【0054】

実施例 3

実施例 1 において、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ホスホロクロリダイト 35.8 g (98.0 mmol)、ピリジン 12.0 g (151.7 mmol) および 2, 2'-ビフェニルジメタノール 10.0 g (46.7 mmol) を用いた以外は同様の操作を行い、無色油状物 19.8 g を得た。この無色油状物は下記の物性を有していた。該無色油状物を配位子 C と称する。収率は 2, 2'-ビフェニルジメタノール基準で 48.7 % であった。

【0055】

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重ジメチルスルホキシド、TMS、ppm)  $\delta$  : 1.22 (s, 36 H, Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、4.78 ~ 4.93 (m, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-O)、6.78 ~ 7.60 (m, 24 H, Ar-H)

【0056】

実施例 4

実施例 1 において、ビス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホロクロリダイト 30.3 g (98.0 mmol)、ピリジン 12.0 g (151.7 mmol) および 2, 2'-ビフェニルジメタノール 10.0 g (46.7 mmol) を用いた以外は同様の操作を行い、無色油状物 14.1 g を得た。この無色油状物は下記の物性を有していた。該無色油状物を配位子 D と称する。収率は 2, 2'-ビフェニルジメタノール基準で 50.1 % であった。

【0057】

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz、重クロロホルム、TMS、ppm)  $\delta$  : 2.06 (s, 24 H, Ar-CH<sub>3</sub>)、4.94 ~ 5.08 (m, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-O)、6.82 ~ 7.55 (m, 20 H, Ar-H)

# 【0058】

## 実施例5

実施例1において、ビフェニルホスホクロリダイト24.6g(98.0mmol)、ピリジン12.0g(151.7mmol)および2,2'-ビフェニルジメタノール10.0g(46.7mmol)を用いた以外は同様の操作を行い、無色油状物21.5gを得た。この無色油状物は下記の物性を有していた。該無色油状物を配位子Eと称する。収率は2,2'-ビフェニルジメタノール基準で71.6%であった。

# 【0059】

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz、重ジメチルスルホキシド、TMS、ppm)  $\delta$ : 4.64~4.80 (m, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-O)、6.79~7.52 (m, 24H, Ar-H)

# 【0060】

## 実施例6

配位子A-ロジウム錯体を用いた1-オクテンのヒドロホルミル化反応

テフロン(登録商標)製磁気回転子を備えた内容積100mLの3ツロフラスコに、一酸化炭素と水素の混合ガス雰囲気下、Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> 15.5mg(0.06mmol)、実施例1で合成した配位子A 421.6mg(0.6mmol)およびトルエン100mLを入れ、50℃で30分間攪拌して触媒液を調製した。一方、ガス導入口、触媒導入口およびサンプリング口を備えた内容積100mLのオートクレーブに、一酸化炭素と水素の混合ガス雰囲気下、1-オクテン18.1g(161.6mmol)を仕込み、全圧3.0MPaに加圧し、125℃に加温した。昇温終了後、オートクレーブに125℃で触媒液1.5mLを圧送し、全圧を5.0MPaとしてヒドロホルミル化反応を開始した。反応開始1.5時間後に、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果、1-オクテンの転化率は84.7%であった。エチレン性不飽和結合にヒドロホルミル化された選択率(以下、これをオキソ選択率と略称する)は96.4%であった。2-メチルオクタナール(以下、これをiso体と略称する)は6.8g、1-ノナナール(以下、これをn体と略称する)は15.4g生成しており、iso体とn体の生成比は30.6/69.4であった。

# 【0061】

## 実施例7

配位子B-ロジウム錯体を用いた1-オクテンのヒドロホルミル化反応

実施例6において、配位子A 421.6mg(0.6mmol)の代わりに実施例2で合成した配位子B 488.9mg(0.6mmol)を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始1.5時間後の反応成績(転化率、オキソ選択率、iso/n比)を表1に示す。

# 【0062】

## 実施例8

配位子C-ロジウム錯体を用いた1-オクテンのヒドロホルミル化反応

実施例6において、配位子A 421.6mg(0.6mmol)の代わりに実施例3で合成した配位子C 522.6mg(0.6mmol)を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始1.5時間後の反応成績(転化率、オキソ選択率、iso/n比)を表1に示す。

# 【0063】

## 実施例9

配位子D-ロジウム錯体を用いた1-オクテンのヒドロホルミル化反応

実施例6において、配位子A 421.6mg(0.6mmol)の代わりに実施例4で合成した配位子D 369.4mg(0.6mmol)を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始1.5時間後の反応成績(転化率、オキソ選択率、iso/n比)を表1に示す。

# 【0064】

## 実施例 10

配位子Eーロジウム錯体を用いた1ーオクテンのヒドロホルミル化反応

実施例6において、配位子A421.6mg(0.6mmol)の代わりに実施例5で合成した配位子E385.5mg(0.6mmol)を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始1.5時間後の反応成績(転化率、オキソ選択率、iso/n比)を表1に示す。

【0065】

## 比較例 1

トリフェニルホスファイトーロジウム錯体を用いた1ーオクテンのヒドロホルミル化反応

実施例6において、配位子A421.6mg(0.6mmol)の代わりにトリフェニルホスファイト372.3mg(1.2mmol)を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始1.5時間後の反応成績(転化率、オキソ選択率、iso/n比)を表1に示す。

【0066】

## 比較例 2

トリス(2ーtertブチルー4ーメチル)ホスファイトーロジウム錯体を用いた1ーオクテンのヒドロホルミル化反応

実施例6において、配位子A421.6mg(0.6mmol)の代わりにトリス(2ーtertブチルー4ーメチル)ホスファイト624.8mg(1.2mmol)を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始1.5時間後の反応成績(転化率、オキソ選択率、iso/n比)を表1に示す。

【0067】

【表1】

	転化率 (%)	オキソ選択率 (%)	iso/n比
実施例 6	84.7	96.4	30.6/69.4
実施例 7	82.3	95.4	29.7/70.3
実施例 8	88.1	94.4	32.7/67.3
実施例 9	85.3	94.1	30.3/69.7
実施例 10	88.5	92.0	30.9/69.1
比較例 1	75.1	89.3	43.0/57.0
比較例 2	60.9	88.3	38.7/61.3

【0068】

実施例6～10の反応成績から明らかなように、ビスホスファイト(I)が錯形成したV I I I族金属錯体(I)は、高い反応速度で、比較的高いiso/n比(30/70程度)で相当するモノアルデヒドを高収率で与える。また、実施例6～10と比較例1～2を比較すれば、ビスホスファイト(I)が錯形成したV I I I族金属錯体(I)を使用した場合には、公知のビスホスファイトが錯形成したV I I I族金属錯体を使用した場合に比べ、反応速度が高く、しかもオキソ選択率が高い。

【0069】

## 実施例 11

配位子Eーロジウム錯体を用いた2,7ーオクタジエンのヒドロホルミル化反応

実施例6において、1ーオクテン18.1g(161.6mmol)、配位子A421.6mg(0.6mmol)の代わりに2,7ーオクタジエン17.8g(161.6mmol)、実施例5で合成した配位子E385.5mg(0.6mmol)を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始1.5時間後の反応成績(転化率、オキソ選択率、内部オレフィンオキソ選択率、iso/n比)を表2に示す。



# 【 0 0 7 0 】

## 実施例 1 2

配位子 Eーロジウム錯体を用いた 2，7ーオクタジエンー1ーオール のヒドロホルミル化反応

実施例 6 において、1ーオクテン 1 8．1 g (1 6 1．6 m m o l)、配位子 A 4 2 1．6 m g (0．6 m m o l) の代わりに 2，7ーオクタジエンー1ーオール 2 0．4 g (1 6 1．6 m m o l)、実施例 5 で合成した配位子 E 3 8 5．5 m g (0．6 m m o l) を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始 1．5 時間後の反応成績 (転化率、オキソ選択率、内部オレフィンオキソ選択率、i s o／n 比) を表 2 に示す。

# 【 0 0 7 1 】

## 比較例 3

トリス (2ーtーブチルー4ーメチル) ホスファイトーロジウム錯体を用いた 2．7ーオクタジエン のヒドロホルミル化反応

実施例 1 1 において、配位子 E 3 8 5．5 m g (0．6 m m o l) の代わりにトリス (2ーtーブチルー4ーメチル) ホスファイト 6 2 4．8 m g (1．2 m m o l) を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始 1．5 時間後の反応成績 (転化率、オキソ選択率、内部オレフィンオキソ選択率、i s o／n 比) を表 2 に示す。

# 【 0 0 7 2 】

## 比較例 4

トリス (2ーtーブチルー4ーメチル) ホスファイトーロジウム錯体を用いた 2．7ーオクタジエンー1ーオール のヒドロホルミル化反応

実施例 1 2 において、配位子 E 3 8 5．5 m g (0．6 m m o l) の代わりにトリス (2ーtーブチルー4ーメチル) ホスファイト 6 2 4．8 m g (1．2 m m o l) を用いた以外は同様の操作を行った。反応開始 1．5 時間後の反応成績 (転化率、オキソ選択率、内部オレフィンオキソ選択率、i s o／n 比) を表 1 に示す。

# 【 0 0 7 3 】

## 【表 2】

	転化率 (%)	オキソ選択率 (%)	内部オレフィンオキソ選択率 (%)	i s o／n 体
実施例 1 1	8 4．7	9 2．3	3．2	3 1．5／6 8．5
実施例 1 2	8 2．3	9 1．0	4．4	2 7．7／7 2．3
比較例 3	8 8．1	8 1．1	1 3．2	4 1．1／5 8．9
比較例 4	8 5．3	7 9．3	1 6．1	4 0．3／5 9．7

# 【 0 0 7 4 】

実施例 1 1 ～ 1 2 の反応成績から明らかなように、ビスホスファイト (I) が錯形成した V I I I 族金属錯体 (I) は、高い反応速度で、比較的高い i s o／n 比 (3 0／7 0 程度) で相当するアルデヒドを高収率で与える。また、実施例 1 1 ～ 1 2 と比較例 3 ～ 4 を比較すれば、ビスホスファイト (I) が錯形成した V I I I 族金属錯体 (I) を使用した場合には、公知のビスホスファイトが錯形成した V I I I 族金属錯体を使用した場合に比べ、オキソ選択率が非常に高く、しかも内部オレフィンオキソ選択率が極めて低い。

## 【産業上の利用可能性】

# 【 0 0 7 5 】

本発明により提供される V I I I 族金属錯体 (I) は、エチレン性不飽和化合物を一酸化炭素および水素によりヒドロホルミル化して相当するアルデヒドを製造する際のヒドロホルミル化触媒として有用である。また、本発明により提供されるビスホスファイト (I) は該 V I I I 族金属錯体 (I) の構成成分として有用である。

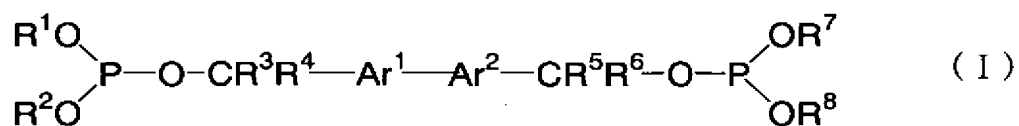
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 末端にエチレン性不飽和結合を有する不飽和脂肪族炭化水素をヒドロホルミル化  
するに際して、高い触媒活性を発現するのみならず、反応速度を高め、比較的高い  $i s o$   
/ $n$  比で相当するアルデヒドを得ることができ、かつ末端のエチレン性不飽和結合の内部  
への異性化を抑制し得るヒドロホルミル化触媒の構成成分であるビスホスファイトを提供  
すること。

【解決手段】 一般式（I）

【化1】



（式中の各記号は明細書中で定義したとおり。）で示される架橋基を有するビスホスファイト。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 1 0 8 5

19900809

新規登録

5 9 2 0 5 0 0 6 5

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

株式会社 クラレ